

УДК 001.4:502.3:631.6.02:004.354

Ю. С. Багаутдинова, Т. З. Лыгина, О. В. Михайлов

О СПЕЦИФИКЕ ИОНООБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Ключевые слова: бентонитовая глина ионный обмен емкость катионного обмена катионы s-элементов.

Изучен процесс электрофильного замещения (ионного обмена), протекающий при контакте различных образцов бентонитов с водно-спиртовыми растворами хлорида аммония NH_4Cl . Отмечен факт вытеснения ионом $[\text{NH}_4]^+$ одно- и двухзарядных катионов s-элементов I и II групп Периодической системы Д.И. Менделеева и существенную зависимость степени этого вытеснения в водно-спиртовых растворах, содержащих этиловый и изопропиловый спирты.

Keywords: bentonite clay ionic exchange cation exchange capacity s-element cations.

The process of electrophilic substitution (ion exchange), occurring under a contact of different samples of bentonite with water-alcohol solution of ammonium chloride NH_4Cl has been studied. The fact of the displacement by the ion $[\text{NH}_4]^+$ singly and doubly charged cations of s-elements I and II of the D.I. Mendeleev Periodic Table and of significant dependence of the degree of such a displacement in water-alcohol solutions containing ethyl and isopropyl alcohols.

Среди природных алюмосиликатных образований уже достаточно давно привлекают к себе пристальное т.н. бентонитовые глины (или, проще, бентониты) – группа различных по происхождению глинистых пород, существенно смектитового состава. Благодаря таким свойствам бентонитов, как ярко выраженные ионообменные, сорбционные, связующие, диапазон применения бентонитов весьма широк – от обогащения руд и рудных концентратов и удобрений до различных лекарств. В частности, бентониты используются для приготовления буровых растворов, в качестве сорбентов и катализаторов в химической промышленности, для обработки и очистки воды; в последние годы наметились достаточно широкие горизонты их применения в нанотехнологии и сельском хозяйстве. Одной из важнейших технологических характеристик бентонитовых глин является характер и величина ионообменной емкости, которая выражается в мг-экв сорбируемого катиона металла из расчета на 100 г вещества и определяется в нейтральной среде (т.е. при $\text{pH} = 7.0$) [1,2]. Способность глинистых минералов вообще и бентонитовых глин в частности к катионному обмену обуславливается, прежде всего, следующими нижеперечисленными тремя причинами.

1. Разрушение связей между слоистыми «пакетами» в структуре вышеуказанных минералов обуславливает наличие свободного заряда, который должен быть сбалансирован адсорбированными катионами. Количество нарушенных связей, а следовательно, и величина обменной способности в этом случае возрастают по мере уменьшения размера частиц. К примеру, у такой распространенной разновидности бентонитов, как монтмориллониты, лишь относительно небольшая доля (20%) обменной способности определяется нарушенными связями, тогда как у каолинистых минералов эти связи являются основной причиной их обменной способности.

2. Замещение Si(IV) в тетраэдрическом слое кристаллической решетки поименованных выше ми-

нералов на Al(III) и замещение ионами более низкого состояния окисления, например Al(III) на Mg(II) в октаэдрическом слое, приводит к появлению т.н. «несбалансированных зарядов». К примеру, у упомянутого чуть выше монтмориллонита, а также вермикулита с процессами замещения в кристаллической решетке одних ионов на другие связано около 80% их суммарной емкости катионного обмена.

3. Атомы водорода «краевых» гидроксильных групп могут быть замещены катионами, каждый из которых в принципе сам будет способен к ионному обмену. В результате вдоль обломанных краев частиц всех глинистых минералов будет обнажено некоторое количество гидроксильных групп, и катионный обмен, обусловленный нарушенными связями, будет, по крайней мере, частично, определяться замещением атомов водорода этих гидроксильных групп.

Отметим, что на величину катионообменной способности бентонитовых глин существенное влияние оказывает также фазовый (минеральный) состав глин; глины, имеющие в своем составе минералы преимущественно смектитового ряда, будут обладать наиболее выраженной ионообменной способностью. Таким образом, свойства глин целиком зависят от их химического и минерального состава, а также от величины составляющих их частиц.

В настоящее время существуют несколько методических приемов, позволяющих определить обменную способность бентонитовых глин [3-7]. Среди них следует отметить, прежде всего, метод Пфелфера, который позволяет определить обменные катионы и общую емкость поглощения, метод Бобко-Аскинази-Алешина, определение обменных катионов трилонометрическим методом, вытеснение обменных катионов раствором ацетата аммония. Кроме того, по ГОСТ 21283-93 [6] можно также определить показатель адсорбции и общую емкость катионного обмена с использованием красителя метиленового голубого.

В настоящем сообщении нами было осуществлено исследование катионообменной способности различных образцов бентонитовых глин, для чего был использован метод Пфедфера [3-7] в следующих его вариациях:

1) вытеснение катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} при контакте образцов бентонитовых глин с 0.1 М раствором хлорида аммония (NH_4Cl) в 70%-ном этиловом спирте;

2) вытеснение катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ при контакте образцов бентонитовых глин с 1.0 М раствором хлорида аммония в 70%-ном этиловом спирте;

3) вытеснение катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ при контакте образцов бентонитовых глин с 0.1 М раствором хлорида аммония в 70%-ном изопропиловом спирте.

Продолжительность контакта образцов бентонита с вышеуказанными растворами NH_4Cl составляла 24 час, поскольку согласно предварительным испытаниям за указанное время достигалась максимально возможная при заданных условиях контакта степень ионного обмена. Температура в реакционной системе составляла 298 К.

В качестве объектов исследования были выбраны шесть образцов бентонитовых глин, обладающих различным фазовым составом и химическим набором глинистых минералов, которые можно с определенной долей условности подразделить на две группы, а именно т.н. группа А, в которую входят бентонитовые глины с содержанием смектитной составляющей 62-69 масс. % и обменной емкостью 49-62 мг-экв (образцы 1-4), и т.н. группа В, в которую входят глины с содержанием смектитной составляющей 40-48 масс. % и обменной емкостью 39-40 мг-экв (образцы 5-6). В качестве фазовых примесей во всех образцах глин обеих групп присутствовали кварц (17-38 масс. %), калиевый полевой шпат (0.1-6 масс. %), натриевый полевой шпат (0.1-9 масс. %), кальцит (1-11 масс. %). Кроме того, в образцах №№ 1 и 3 зафиксировано содержание гипса в количестве 3 и 16 масс. % соответственно. Данные о фазовом составе изучаемых образцов 1-6 представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Фазовый состав и содержание обменных катионов в различных образцах бентонитовых глин

№ образца	Фазовый состав, масс. %	Общее содержание обменных катионов, мг-экв
1	Смектит (69), слюда (4)	62.66
2	Смектит (67), слюда (2)	58.57
3	Смектит (64), слюда (2)	57.45
4	Смектит (62), слюда (8)	49.53
5	Смектит (48), слюда (2)	40.37
6	Смешанослойный минерал (40), слюда (8)	39.96

Результаты экспериментов по катионному обмену с участием вышеуказанных растворов хлорида аммо-

ния представлены в табл. 2-4. Как можно видеть из приведенных в них цифр, максимальная суммарная степень вытеснения (и соответственно, эффективность катионного обмена) обнаруживается при контакте образцов 1-6 с 1.0 М раствором NH_4Cl в этиловом спирте, где имеет место по существу 100%-ный

Таблица 2 – Вытеснение катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} 0.1 М раствором NH_4Cl в этиловом спирте

№ пробы	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Общее содержание вытесненных катионов, мг-экв
1	6,96	0,77	23,02	24,95	55,70
2	6,53	0,77	23,85	23,95	55,10
3	6,96	0,26	21,38	22,46	51,06
4	6,53	1,02	19,74	17,96	45,25
5	4,35	0,51	16,45	16,97	38,28
6	4,35	0,51	13,16	16,97	34,99

Таблица 3 – Вытеснение катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} 1.0 М раствором NH_4Cl в этиловом спирте

№ пробы	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Общее содержание вытесненных катионов, мг-экв
1	2,61	0,77	23,85	35,43	62,66
2	2,18	1,28	24,67	30,44	58,57
3	3,05	0,26	22,20	31,94	57,45
4	1,31	1,53	19,74	26,95	49,53
5	0,44	0,51	16,47	22,95	40,37
6	<	0,51	11,51	27,94	39,96

Таблица 4 – Вытеснение катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} 0.1 М раствором NH_4Cl в изопропиловом спирте

№ пробы	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Общее содержание вытесненных катионов, мг-экв
1	6,45	0,76	18,19	23,78	49,18
2	6,54	1,03	23,40	23,17	54,14
3	6,66	0,40	16,93	21,16	45,15
4	5,70	1,11	18,69	19,32	44,82
5	4,46	0,73	16,26	18,74	40,19
6	3,78	0,75	13,97	21,23	39,73

уровень вытеснения катионов одно- и двухзарядных ионов s-элементов и замена их в массиве бентонита катионом $[\text{NH}_4]^+$. Этот результат вполне ожидаем, поскольку с ростом концентрации «вытесняющего» катиона равновесное состояние в системе должно достигаться при большей доле «вытесняемого» катиона. При этом степень ионного обмена, оцениваемая по общему содержанию «вытесненных» катионов, при одной и той же концентрации NH_4Cl оказывается более значительной в контактирующем с бентонитом растворе, содержащем этиловый спирт

(табл. 2, 4), причем различие между этиловым и изопропиловым спиртом по этому показателю выглядит весьма существенным. Однако если рассматривать ионообменный процесс для каждого из отдельно взятых ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , то, как можно видеть из данных тех же табл. 2 и 4, столь однозначной картины уже не наблюдается, хотя в целом сходная ситуация имеет место и по каждому отдельно взятому из вышеперечисленных катионов. В наименьшей степени эта зависимость от природы содержащегося в контактирующем с бентонитом растворе, как это можно видеть сопоставления данных табл. 2, 4, сказывается на ионном обмене ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow [\text{NH}_4]^+$). Заслуживает в связи с этим внимания то любопытное обстоятельство, что степень вытеснения катиона Na^+ при контакте всех рассматриваемых здесь образцов бентонита с 0.1 М раствором NH_4Cl в 70%-ном этиловом спирте оказывается существенно более значительной, нежели при контакте этих же образцов с аналогичным по содержанию ингредиентов раствором, но с концентрацией на порядок большей (табл. 2, 3); для выяснения причин этого своеобразного фе-

номена, однако, требуются дополнительные исследования.

Литература

1. М.С. Мерабишвили. *Бентонитовые глины. Состав, свойства, исследование*. Тбилиси, «КИМС», 1979.
2. Т.Л. Пучкова, А.И. Салахутдинова, Т.З. Лыгина, А.М. Губайдуллина, Х.Э. Харлампиди. *Вестник Казанского Технологического Университета*, 15, 4, 44-46 (2012)
3. В.А. Дриц, А.Г. Коссовская. *Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования*. М., Наука, 1990.
4. Н.Н. Круглицкий. *Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов*. Киев, «Наукова Думка», 1968.
5. О.М. Мдинишвили. *Кристаллохимия поверхности глинистых минералов*. Тбилиси, «КИМС», 1978.
6. А.Н. Чулков, В.И. Дейнека, Л.А. Дейнека. *Научные ведомости Белгородского Государственного Университета. Сер. Естественные науки*, 16, 15, 88-94 (2011)
7. ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена. М.: Государственный Комитет РФ по стандартам, 1993.

© Ю. С. Багаутдинова – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, julia_bag@mail.ru; Т. З. Лыгина – д-р геолого-минералогических наук, зам. директора ФГБУН ЦНИИГеолнеруд, проф. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, lygina@geolnerud.net; О. В. Михайлов – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, ovm@kstu.ru.

© Yu. S. Bagautdinova – grad. Student of Chair of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management of Kazan National Research Technological University, julia_bag@mail.ru; T. Z. Lygina – Doctor of geological and mineralogical sciences, Deputy Director of Central Scientific Research Institute of Geology of Non-metallic minerals, Professor of Chair of Technology of Inorganic Substances and Materials of Kazan National Research Technological University, lygina@geolnerud.net; O. V. Mikhailov – Doctor of chemical sciences, Professor of Chair Analytical Chemistry, Certification and Quality Management of Kazan National Research Technological University, ovm@kstu.ru.